

①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑪ **DE 33 12 252 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 33 12 252.0  
㉑ Anmeldetag: 5. 4. 83  
㉒ Offenlegungstag: 11. 10. 84

⑤① Int. Cl. 3:  
**B 01 J 23/00**  
B 01 J 23/58  
C 07 C 5/09  
C 07 C 11/167

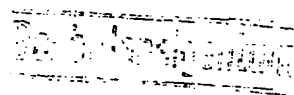
DE 33 12 252 A 1

⑦① Anmelder:

EC Erdölchemie GmbH, 5000 Köln, DE

⑦② Erfinder:

Müller, Hans Joachim, Dr., 5090 Leverkusen, DE;  
Reinhardt, Horst, Dipl.-Ing., 5010 Bergheim, DE;  
Mentzen, Heinz, 5024 Pulheim, DE



⑤④ Hydrierkatalysator, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung

Hydrierkatalysatoren aus 0,1-60 Gew.-% eines hydrieraktiven Metalles oder einer hydrieraktiven Metallverbindung auf einem inerten Träger und gegebenenfalls 0,001-10 Gew.-% eines Zusatzstoffes sowie 0,1-10 Gew.-%  $K_2O$ , alles bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, werden hergestellt, indem man die genannten hydrieraktiven Stoffe und gegebenenfalls die Zusatzstoffe auf einen inerten Träger bringt und anschließend eine wasserlösliche Kaliumverbindung auf den beschriebenen Trägerkatalysator bringt, trocknet und durch Kalzinierung fixiert. Die so hergestellten Hydrierkatalysatoren können zur selektiven Hydrierung von acetylenischen zu olefinischen Verbindungen, die sich im Gemisch mit olefinischen, diolefinischen und/oder gesättigten Kohlenwasserstoffen befinden können, eingesetzt werden.

DE 33 12 252 A 1

Patentansprüche

1. Hydrierkatalysatoren aus 0,1 - 60 Gew.-% eines hydrieraktiven Metalls oder einer hydrieraktiven Metallverbindung auf einem inerten Träger und gegebenenfalls 0,001 - 10 Gew.-% eines Zusatzstoffes sowie 0,1 - 10 Gew.-%  $K_2O$ , alles bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators.
2. Hydrierkatalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als hydrieraktive Metalle solche der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente eingesetzt werden.
3. Hydrierkatalysatoren nach Anspruch 1 und 2 mit 0,3 - 3 Gew.-%  $K_2O$ .
4. Hydrierkatalysatoren nach Anspruch 1 und 2 mit 0,5 - 2 Gew.-%  $K_2O$ .
5. Hydrierkatalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß eine  $K_2O$ -Dotierung von 0,1 - 10 Gew.-% auf eine vorhandene Katalysator-Vorstufe aus 0,1 - 60 Gew.-% eines hydrieraktiven Metalls oder einer hydrieraktiven Metallverbindung auf einem inerten Träger und gegebenenfalls 0,001 - 10 Gew.-% eines Zusatzstoffes, alles bezogen auf das endgültige Katalysatorgewicht, aufgebracht wird.
6. Verfahren zur Herstellung eines Hydrierkatalysators nach Anspruch 1 und 5, dadurch gekennzeichnet, daß

- man 0,1 - 60 Gew.-% eines hydrieraktiven Metalls oder einer hydrieraktiven Metallverbindung und gegebenenfalls 0,001 - 10 Gew.-% eines Zusatzstoffes in an sich bekannter Weise auf einen inerten Träger bringt und anschließend 0,1 - 10 Gew.-% einer wasserlöslichen Kaliumverbindung, gerechnet als  $K_2O$ , auf die beschriebene Katalysator-Vorstufe bringt, trocknet und durch Kalzinierung fixiert, wobei alle Gewichtsangaben auf das Gesamtgewicht der Hydrierkatalysatoren bezogen sind.
- 5
- 10
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Aufbringen der Kaliumverbindung durch Tränken erfolgt.
8. Verwendung des Hydrierkatalysators nach Anspruch 1 zur selektiven Hydrierung von acetylenischen zu olefinischen Verbindungen.
- 15
9. Verwendung des Hydrierkatalysators nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die acetylenischen Verbindungen in einem Kohlenwasserstoffstrom enthalten sind, der außerdem noch olefinische, diolefinische und/oder gesättigte Kohlenwasserstoffe, hauptsächlich im  $C_3$ - $C_6$ -Bereich, enthält.
- 20
10. Verwendung des Hydrierkatalysators nach Anspruch 8 zur selektiven Hydrierung von Vinylacetylen zu Butadien-1,3 in Gegenwart von olefinischen, diolefinischen und/oder gesättigten Kohlenwasserstoffen, hauptsächlich im  $C_4$ -Bereich.
- 25

EC Erdölchemie GmbH

Köln-Worringen

Ha/bo/c 31.03.83

Hydrierkatalysator, Verfahren zu seiner Herstellung und  
seine Verwendung

Die vorliegende Erfindung betrifft Hydrierkatalysatoren,  
die besonders durch einen Gehalt an Kaliumoxid ausgezeich-  
net sind, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und die Ver-  
wendung dieser Hydrierkatalysatoren zur selektiven Hydrie-  
5 rung von acetylenischen zu olefinischen Verbindungen.

Bei der thermischen oder katalytischen Spaltung von Naph-  
tha, Leichtbenzin, Erdgas oder anderen kohlenwasserstoff-  
haltigen Einsatzstoffen entstehen im allgemeinen neben  
gesättigten Verbindungen eine Vielzahl von ungesättigten  
10 Verbindungen. Solche ungesättigten Verbindungen können  
eine oder zwei olefinische Doppelbindungen und/oder ace-  
tylenisch ungesättigte Bindungen enthalten. Die von den  
Spaltanlagen (Crackern) abfließenden Produktgemische wer-  
den in ein oder mehreren Trennoperationen in verschiede-  
15 ne Fraktionen und zugleich oder anschließend in einzelne  
gewünschte Wertstoffe aufgetrennt. Die Fraktionen werden  
dabei im allgemeinen so aufgefangen, daß sie überwiegend  
Kohlenwasserstoffe mit der gleichen Anzahl von C-Atomen  
enthalten.

So fallen beispielsweise beim Einsatz eines Steam-Crackers zur Herstellung von Ethylen  $C_4$ -Kohlenwasserstoffströme an, die geradkettige und verzweigte Alkane, Alkene, Alkadiene und Alkine enthalten. Zur Gewinnung von Butadien-1,3 als  
5 einem Beispiel für einen Wertstoff unter den Crackprodukten wurden verschiedene Verfahren entwickelt. So erfolgt beispielsweise die Gewinnung des Butadien-1,3 aus solchen  $C_4$ -Kohlenwasserstoffströmen durch Extraktions- bzw. Extraktivdestillationsverfahren. Hierbei werden acetylenische Beimengungen entweder vor der eigentlichen Butadien-  
10 1,3-Gewinnung durch eine selektive Hydrierung in überwiegend olefinische bzw. diolefinische Kohlenwasserstoffe übergeführt oder aber extraktiv-destillativ abgetrennt. Hierbei kann sowohl der Gesamt- $C_4$ -Strom vor dem Einsatz  
15 in die eigentliche Butadien-1,3-Gewinnung als auch der bei der Butadiengewinnung abgetrennte  $C_4$ -Strom, der die acetylenischen Verbindungen enthält, selektiv hydriert werden.

Für die Selektivhydrierung wurden in der Vergangenheit  
20 verschiedene Verfahren entwickelt. Hierbei wurden ein- oder mehrstufige Reaktoren eingesetzt, und der zu hydrierende Strom wurde in der Misch-, Riesel-, Flüssig- oder Gasphase behandelt. Als Katalysatoren wurden hierzu Edelmetalle der VIII. Nebengruppe des Perioden-  
25 systems der Elemente, vielfach Palladium, sowie andere katalytisch wirksame Metalle, beispielsweise Kupfer, eingesetzt. Typische Verfahren für diese Selektivhydrierung sind beispielsweise beschrieben in US 3 898 298, US  
3 912 789 und DE-OS 29 13 209. Trotz vielfältiger Ver-  
30 suche, die Selektivität der bisherigen Verfahren zu steigern, werden in dieser Hinsicht noch nicht alle Erwartungen erfüllt.

Die Problematik der bisherigen Hydrierverfahren liegt beispielsweise darin, daß ein möglichst hoher Umsatz der acetylenischen Verbindungen, beispielsweise des Vinylacetylen, selektiv zu Olefinen, beispielsweise zum Butadien-1,3, erreicht werden soll, wobei eine Weiterhydrierung des Olefins (beispielsweise des Butadiens-1,3) weitestgehend unterbleiben soll. Bei der Selektivhydrierung von Roh-C<sub>4</sub>-Strömen nach bisherigen Verfahren werden Umsätze der acetylenischen Verbindungen bis über 90 % erzielt, jedoch muß dabei in der Regel ein Butadien-1,3-Verlust von 2 - 5 % hingenommen werden.

Es wurden nun neue Hydrierkatalysatoren aus 0,1 - 60 Gew.-% eines hydrieraktiven Metalles oder einer hydrieraktiven Metallverbindung auf einem inerten Träger und gegebenenfalls 0,001 - 10 Gew.-% eines Zusatzstoffes sowie 0,1 - 10 Gew.-% K<sub>2</sub>O, alles bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, gefunden.

Als hydrieraktive Metalle, die auch einer hydrieraktiven Metallverbindung zugrundeliegen können, seien beispielsweise genannt: Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, wie Eisen, Kobalt, Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium, Platin, Rhenium, Chrom, Molybdän oder Kupfer. Gegebenenfalls können auch zwei oder mehr der genannten Metalle in den erfindungsgemäßen Hydrierkatalysatoren eingesetzt sein. Für den Fall, daß es sich um hydrieraktive Metallverbindungen handelt, seien beispielsweise sulfidische oder oxidische Verbindungen genannt, wie Kupferchromit oder Molybdänsulfid. Es ist jedoch bevorzugt, die hydrierakti-

ven Metalle in elementarer Form einzusetzen. Unter den Metallen sind wiederum die der VIII. Nebengruppe des Periodensystems bevorzugt. In besonders bevorzugter Weise seien hierbei die Edelmetalle, insbesondere Palladium, erwähnt.

Im allgemeinen enthalten die erfindungsgemäßen Hydrierkatalysatoren 0,1 - 60 Gew.-% des hydrieraktiven Metalls oder der hydrieraktiven Metallverbindung, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators. Für den Fall der Verwendung von hydrieraktiven Metallen in elementarer Form beträgt deren bevorzugte Konzentration 0,1 - 20 Gew.-% des Gesamtgewichts des Katalysators.

Für den Fall des Einsatzes von Edelmetallen wird eine Konzentration im unteren Teil des genannten Bereiches gewählt, beispielsweise 0,1 - 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 - 1 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,2 - 0,5 Gew.-%. Als Trägermaterial seien beispielsweise genannt:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , Alumosilikate, Kieselgur, Bariumsulfat oder Aktivkohle. Diese Trägermaterialien können in Form von Kugeln, Extrudaten, Tabletten, Hohlkörpern usw. eingesetzt werden.

Neben der hydrieraktiven Komponente und dem Trägermaterial können die Hydrierkatalysatoren noch Zusatzstoffe enthalten, wie Calcium, Magnesium, Barium, Lithium, Natrium, Vanadinium, Silber, Gold, Kupfer (soweit dieses nicht bereits als hydrieraktive Komponente eingesetzt wird) oder Zink, gegebenenfalls in Form ihrer Oxide oder in Form anderer Verbindungen. Diese Zusatzstoffe können in Mengen bis zu 10 Gew.-% des Gesamtkatalysatorgewichts,

beispielsweise in einer Menge von 0,001 - 10 Gew.-% vorhanden sein.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren weisen eine Dotierung mit  $K_2O$  in einer Menge von 0,1 - 10 Gew.-%, bevorzugt 0,3 - 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 - 2 Gew.-% des gesamten Katalysatorgewichts auf. Die  $K_2O$ -Dotierung wird auf eine Katalysator-Vorstufe aufgebracht, die aus der hydrieraktiven Komponente, dem Träger und gegebenenfalls dem Zusatzstoff besteht.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der neuen Hydrierkatalysatoren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man 0,1 - 60 Gew.-% eines hydrieraktiven Metalls oder einer hydrieraktiven Metallverbindung und gegebenenfalls 0,001 - 10 Gew.-% eines Zusatzstoffes in an sich bekannter Weise auf einen inerten Träger bringt und anschließend 0,1 - 10 Gew.-% einer wasserlöslichen Kaliumverbindung, gerechnet als  $K_2O$ , auf die beschriebene Katalysator-Vorstufe bringt, trocknet und durch Kalzinierung fixiert, wobei alle Gewichtsangaben auf das Gesamtgewicht der Hydrierkatalysatoren bezogen sind.

Als Kaliumverbindung kann jede eingesetzt werden, die unter den Bedingungen der nachfolgenden Kalzinierung Kaliumoxid  $K_2O$  ergibt, beispielsweise Kaliumhydroxid, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat, Kaliumnitrat, Salze organischer Säuren, wie Kaliumacetat, Kaliumpropionat oder Kaliumbenzoat sowie Kaliumphenolat. In bevorzugter Weise werden Kaliumhydroxid oder Kaliumnitrat eingesetzt. Das Aufbringen einer solchen Kalium-



verbindung erfolgt zweckmäßigerweise aus wässriger Lösung, beispielsweise durch Aufsprühen auf die Katalysator-Vorstufe oder durch Tränken derselben. In bevorzugter Weise wird die Katalysator-Vorstufe durch Tränken mit der Kaliumverbindung versetzt.

Zur Aufbringung der Kaliumverbindung wird je nach gewünschter  $K_2O$ -Dotierung eine 0,1 - 10 gew.-%ige, bevorzugt 0,2 - 5 gew.-%ige, besonders 0,3 - 2 gew.-%ige Lösung des Kaliumsalzes eingesetzt. Für den Fall des Aufbringens der Kaliumverbindung durch Tränken der Katalysator-Vorstufe kann beispielsweise eine Menge von 0,5 - 20 Vol.-Teilen Lösung der Kaliumverbindung, bevorzugt 1 - 8 Teilen Lösung pro Vol.-Teil Katalysator-Vorstufe ausgegangen werden. Dieses Gemisch aus Katalysator-Vorstufe und der Lösung der Kaliumverbindung kann sodann beispielsweise in einem Rotationskolben-Verdampfer bei einer Temperatur von 340 - 400 K und leichtem Unterdruck von 50 - 200 mbar weiterbehandelt, wobei der Wasseranteil der Lösung langsam verdampft wird. Nachfolgend kann im gleichen Rotationskolben-Verdampfer bei etwas erhöhter Temperatur, beispielsweise 373 - 423 K, bevorzugt bei 383 - 403 K und ebenfalls vermindertem Druck, beispielsweise 5 - 100 mbar, bevorzugt 10 - 80 mbar, getrocknet werden. Nach der Trocknung wird der imprägnierte Katalysator für etwa 3 - 8 Stunden, bevorzugt 4 - 6 Stunden bei einer Temperatur von 673 - 1273 K, bevorzugt 673 - 973 K und besonders bevorzugt bei 723 - 823 K kalziniert.

Die Menge des Kaliumsalzes in der zum Sprühen oder zum Tränken benutzten wässrigen Lösung wird so bemessen, daß das bei der Kalzinierung entstehende Kaliumoxid  $K_2O$  im oben genannten Bereich liegt.

Die  $K_2O$ -Dotierung ist grundsätzlich wirksam für alle Hydrierkatalysatoren, unabhängig von ihrem Porenvolumen und ihrer inneren Oberfläche. Für die weiter unten beschriebene selektive Hydrierung von acetylenischen zu olefinischen Verbindungen hat sich ein  $K_2O$ -dotierter Hydrierkatalysator mit folgenden Eigenschaften besonders bewährt: als

5 hydrieraktive Metalle werden eingesetzt:  $Rd$   
als Träger werden eingesetzt:  $Al_2O_3$   
das Porenvolumen beträgt:  $0,2-0,3 \text{ cm}^3/g$   
10 die Oberfläche beträgt:  $2 - 5 \text{ m}^2/g$

Ein in der beschriebenen Weise hergestellter Hydrierkatalysator wird sodann mit einem Inertgas sauerstofffrei gespült. Als Inertgas können beispielsweise Stickstoff oder Methan verwendet werden. Danach kann dieser Katalysator

15 mit Wasserstoff bei  $323 - 523 \text{ K}$  aktiviert werden. Als Wasserstoff können hierbei reiner Wasserstoff, Wasserstoff-Methan-Gemische, Wasserstoff-Stickstoff-Gemische oder sonstige Wasserstoff-Inertgas-Gemische eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren eignen sich in vorteilhafter Weise zur selektiven Hydrierung von acetylenischen Verbindungen zu olefinischen Verbindungen. Hierbei werden Dreifachbindungen mit hoher Selektivität in Doppelbindungen übergeführt, ohne daß die entstandenen oder ursprünglich vorhandenen olefinischen Doppelbindungen

20 weiter hydriert werden. Solche acetylenischen Verbindungen haben beispielsweise  $2 - 6$ , bevorzugt  $3 - 5$  und besonders bevorzugt  $4 \text{ C-Atome}$  und gegebenenfalls zusätzlich eine olefinische Doppelbindung, wie Acetylen, Methylacetylen, Ethylacetylen, Vinylacetylen sowie  $C_5$ - und  $C_6$ -Acetylene

25 mit oder ohne zusätzliche olefinische Bindung. In besonderer

Weise sei die selektive Hydrierung von Vinylacetylen zu Butadien-1,3 erwähnt.

- Die genannten acetylenischen Verbindungen liegen vielfach im Gemisch mit olefinischen, diolefinischen und/oder gesättigten Kohlenwasserstoffen vor, die hauptsächlich 3 - 6 C-Atome enthalten. Vielfach liegen die acetylenischen Verbindungen in noch engeren Fraktionierungsschnitten vor, wie sie üblicherweise in petrochemischen Anlagen der Raffinerien im Anschluß an Krackprozesse gewonnen werden.
- 10 Die Erfindung betrifft daher weiterhin die Verwendung der erfindungsgemäßen Katalysatoren für die selektive Hydrierung von acetylenischen zu olefinischen Verbindungen.

- Eine solche Hydrierung kann in der Flüssig-, Riesel-, Gas- oder Mischphase erfolgen, bevorzugt in der Riesel- und in der kombinierten Flüssig-Mischphase. Die Reaktionstemperatur liegt beispielsweise bei 273 - 373 K, bevorzugt 303 - 343 K. Der Reaktionsdruck beträgt beispielsweise 1 - 20 bar, bevorzugt 2 - 9 bar, besonders bevorzugt 3 - 8 bar.
- 15

- Die Katalysatorbelastung wird beispielsweise auf eine LHSV (liquid hourly space velocity) von 5 - 100, bevorzugt 10 - 50, besonders bevorzugt 15 - 25 m<sup>3</sup> Substrat/m<sup>3</sup> Katalysator . Stunde eingestellt. Die H<sub>2</sub>-Menge wird entsprechend den zu hydrierenden Stoffmengen und dem Grad der acetylenischen Ungesättigtheit zudosiert und kann beispielsweise bei 0,5 - 5 Mol H<sub>2</sub>/Mol acetylenisches Substrat, bevorzugt bei 0,7 - 2 Mol/Mol , besonders bevorzugt 0,8 - 1,5 Mol/Mol liegen.
- 20
- 25

Der Hydrierreaktor wird zur Abführung der Reaktionswärme

14  
- 8 -

bei einem Röhrenreaktor oder Doppelmantelreaktor üblicherweise mit einem Wärmeaustauschermedium, beispielsweise mit Wasser, gekühlt. Zur Vermeidung von Temperaturspitzen sind besonders solche Reaktortypen geeignet, bei denen  
5 die Hydrierwärme durch das Einsatzprodukt selbst aufgenommen und abgeführt wird, beispielsweise Reaktoren, bei denen das Hydrierprodukt zum größeren Teil dem Einsatzprodukt wieder beigemischt wird. Die Menge des zurückgeführten Reaktorproduktes zum neu eingesetzten Strom mit  
10 acetylenischen Verbindungen beträgt beispielsweise 5:1 bis 20:1, bevorzugt 10:1 bis 15:1. Weiterhin besonders geeignet sind solche Reaktoren bei denen die Hydrierwärme durch Verdampfen eines Teils der eingesetzten Kohlenwasserstoffe abgeführt wird (Typ  
15 des Siedereaktors).

Die Hydrierung kann beispielsweise in einer aus der beigefügten Abbildung hervorgehenden Anordnung durchgeführt werden. Hierbei haben die Ziffern dieser Abbildung folgende Bedeutung: 1 Hydrierreaktor mit Doppelmantelkühlung, 2 Pumpe, 3 Vorwärmer, 4 Kühler, 5 Abscheider, 6  
20 Einsatz-Kohlenwasserstoffstrom mit acetylenischen Verbindungen, 7 Wasserstoff, 8 Restgas, 9 Hydrierprodukt, 10 Hydrierkontakt, 11 obere und untere Schicht aus inertem Trägermaterial und 12 Eintritt und Austritt eines Kühlmediums.  
25

Wie die folgenden Beispiele zeigen, liegt der Vorteil der erfindungsgemäßen Katalysatoren in einer erheblich höheren Selektivität der Hydrierung von acetylenischen Verbindungen zu olefinischen Verbindungen, beispielsweise  
20 des Vinylacetyls zu Butadien-1,3, und damit in einer deutlich höheren Olefin-(z.B. Butadien-1,3-)ausbeute. Die mit Hilfe der er-

findungsgemäßen Katalysatoren erzielbaren Butadien-1,3-Ausbeuten aus  $C_4$ -Schnitten von Steam-Crackern liegen 20 - 50 %, in manchen Fällen sogar mehr als 100 % höher als die Ausbeuten mit Katalysatoren nach dem Stand der Technik. Als Kriterien für die Leistung der erfindungsgemäßen Katalysatoren werden in den folgenden Beispielen dementsprechend herangezogen:

- a) der Umsatz der acetylenischen Verbindungen in %;
- b) die Selektivität des Umsatz von acetylenischer zu olefinischer Verbindung und
- c) die Zunahme der gewünschten olefinischen Verbindung (z.B. des Butadiens-1,3).

13

- 11 -

Beispiel 1Katalysator:

Ein handelsüblicher Katalysator mit 3 g Pd/l auf  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tabletten, Größe 3 mm x 3 mm, und einer spez. Oberfläche von ca. 3,5 m<sup>2</sup>/g wurde

5

- a) undotiert
- b) wie folgt dotiert

zur selektiven Hydrierung eingesetzt:

10

70 ml Katalysator wurden zusammen mit 210 ml einer 0,7 %igen wäßrigen KNO<sub>3</sub>-Lösung in einem Rotationskolbenverdampfer bei 353 K und 80 mbar bis zur Trockne erhitzt. Anschließend wurde der Katalysator bei 80 mbar und 393 K 4 Stunden getrocknet und bei 773 K 5 Stunden kalziniert.

15

Hydrierversuche:

Je 60 ml des undotierten und des mit K<sub>2</sub>O dotierten Katalysators wurden nacheinander in der in der Abbildung beschriebenen Hydrierapparatur eingesetzt.

20

Als Reaktor diente ein Doppelmantelrohr aus V<sub>2</sub>A mit folgenden Abmessungen des Innenrohres:

25

Länge: 350 mm  
Innendurchmesser: 15 mm

14

- 12 -

Die Reaktionsbedingungen betrugen:

LHSV: 20 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> Katalysator.h

H<sub>2</sub>-Menge: 0,7 Mol H<sub>2</sub>/Mol Acetylene + Butadien-1,2

5 Reaktortemperatur: 313 K

Reaktordruck: 8 bar

10 Das Einsatzprodukt war ein C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffschnitt aus einer extraktiven C<sub>4</sub>-Acetylenabtrennung mit folgender Zusammensetzung:

15 Vinylacetylen	5,0 Vol.-%
Ethylacetylen	1,0 Vol.-%
Butadien-1,2	0,2 Vol.-%
Butadien-1,3	0,7 Vol.-%
Butene + Butane	Rest

20 Nach einer Laufzeit der Hydrierung von 4 Stunden wurden Analysenproben zwecks Beurteilung des Hydrierergebnisses entnommen. Hierbei wurden folgende Ergebnisse erzielt:

15  
- 15 -

Verwendeter Katalysator: undotiert dotiert mit  
ca. 1 %  $K_2O$

	Umsatz	%	44,9	52,4
	Selektivität	%	39,3	59,5
5	Butadien-1,3-Zunahme	%	105,7	254,3

### Beispiel 2

#### Katalysator:

Ein handelsüblicher Katalysator mit  
3 g Pd/l auf  $\alpha$ - $Al_2O_3$ -Kugeln, Größe  
3 - 5 mm, und einer spez. Oberfläche  
von ca. 5 m<sup>2</sup>/g wurde

10

- a) undotiert
- b) wie folgt dotiert

zur selektiven Hydrierung eingesetzt:

15

70 ml Katalysator wurden zusammen mit  
210 ml einer 0,92 %igen wäßrigen  $KNO_3$ -  
Lösung in einem Rotationskolbenver-  
dampfer bei 353 K und 80 mbar bis zur  
Trockne erhitzt. Anschließend wurde  
der Katalysator bei 80 mbar und 393 K  
4 Stunden getrocknet und bei 773 K  
5 Stunden kalziniert.

20

#### Hydrierversuche:

Je 60 ml des undotierten und des mit  
 $K_2O$  dotierten Katalysators wurden  
nacheinander in der in der Abbildung  
beschriebenen Hydrierapparatur ein-  
gesetzt.

25



16

- 107 -

Einsatzprodukt, Reaktionsbedingungen, Laufzeiten etc. entsprachen denen des Beispiels 1.

Es wurden folgende Ergebnisse erzielt:

5	Verwendeter Katalysator:	undotiert	dotiert mit	
			ca. 1,3 %	
			K <sub>2</sub> O	
	Umsatz	%	22,2	52,0
	Selektivität	%	65,6	80,4
10	Butadien-1,3-Zunahme	%	99,1	283,7

### Beispiel 3

#### Katalysator:

Ein handelsüblicher Katalysator mit 5 g Pd/l auf  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Extrudaten, Größe 4 mm x 6 mm, und einer spez. Oberfläche von ca. 4 m<sup>2</sup>/g wurde

- 15
- a) undotiert
  - b) wie folgt dotiert

zur selektiven Hydrierung eingesetzt:

20

70 ml Katalysator wurden zusammen mit 200 ml einer 0,43 %igen wäßrigen KNO<sub>3</sub>-Lösung in einem Rotationskolbenverdampfer bei 353 K und 80 mbar bis zur Trockne erhitzt. Anschließend wurde

17

- 15 -

der Katalysator bei 80 mbar und 393 K  
4 Stunden getrocknet und 5 Stunden bei  
773 K kalziniert.

Hydrierversuche:

5

Je 60 ml des undotierten und des mit  
 $K_2O$  dotierten Katalysators wurden  
nacheinander in der in der Abbildung  
beschriebenen Hydrierappatur einge-  
setzt.

10

Einsatzprodukt, Reaktionsbedingungen,  
Laufzeiten etc. entsprachen denen des  
Beispiels 1.

Es wurden folgende Ergebnisse erzielt:

Verwendeter Katalysator: undotiert dotiert mit  
ca. 0,6 %  
 $K_2O$

15

Omsatz	%	49,2	47,6
Selektivität	%	45,7	72,8
Butadien-1,3-Zunahme	%	149,6	269,2

18  
- Leerseite -

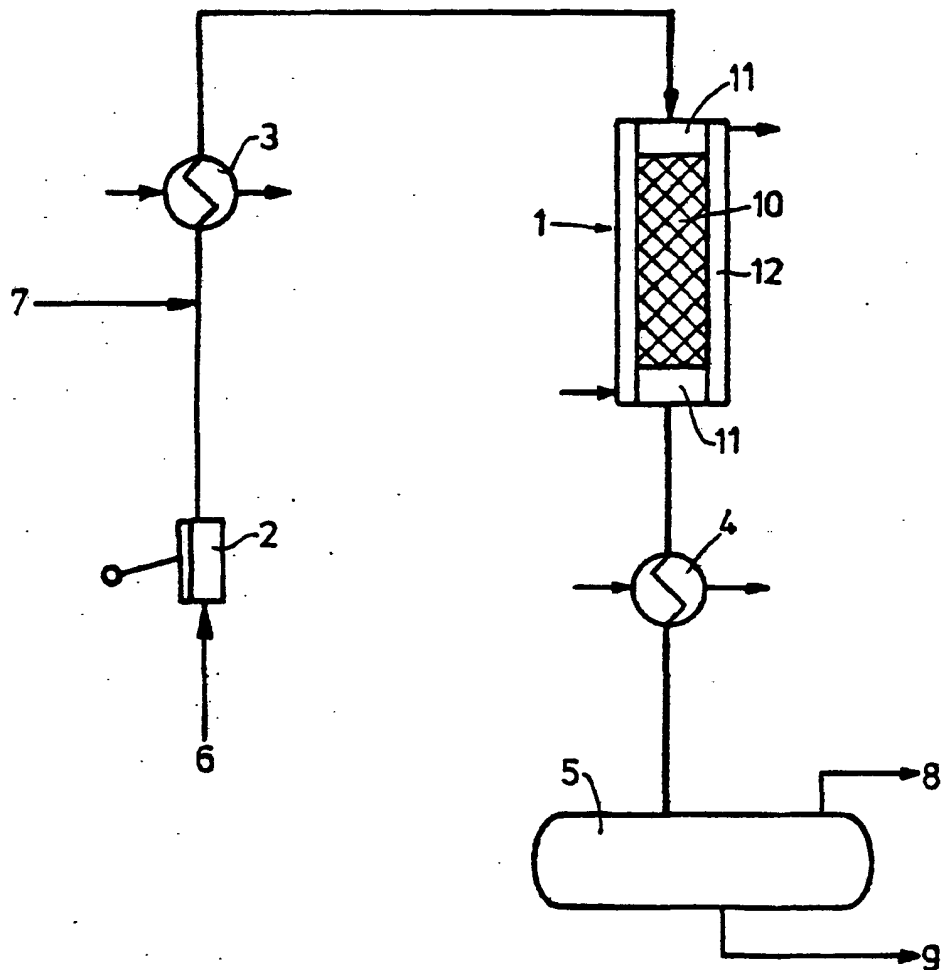


FIG. 1

**Catalytic hydrogenation process and a catalyst for use in the process**

Patent Number: ☐ US5648576

Publication date: 1997-07-15

Inventor(s): CAMERON CHARLES (FR); DIDILLON BLAISE (FR); NGUYEN THAN CANH (FR); SARRAZIN PATRICK (FR)

Applicant(s): INST FRANCAIS DU PETROL (FR)

Requested Patent: ☐ EP0686615, B1

Application Number: US19950466685 19950606

Priority Number (s): FR19940007044 19940609; FR19940007045 19940609

IPC Classification: C07C5/09; B01J21/04; B01J23/58; B01J23/44

EC Classification: B01J23/44, B01J23/48, B01J23/50, B01J23/58, B01J23/66, B01J35/00B, C07C5/09, C07C7/167

Equivalents: CN1083735B, CN1087279B, CN1121501, CN1228402, DE69514283D, DE69514283T, ☐ JP8053375

**Abstract**

A process for the selective hydrogenation in the gas phase of acetylene compounds containing 2 or 3 carbon atoms to the corresponding ethylene compounds in the presence of a catalyst in the form of spherules or extrudates containing an alumina support, 0.01-0.5% by weight palladium, 0.001 to 0.5% by weight of at least one group IB metal, preferably silver, and optionally at least one alkaline or alkaline-earth metal, the weight ratio of the group IB metal to palladium being 0.05:1 to 0.25:1, in which catalyst at least 80% of the palladium and at least 80% of the group IB element are present in a volume at a periphery of the catalyst defined between a spherical or cylindrical surface of radius  $r_1$  corresponding to the average spherule or extrudate diameter and a spherical or cylindrical surface of radius  $r_2$  at least equal to  $0.8r_1$ .

Data supplied from the esp@cenet database - I2